

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 9 - 9 9 2 4 1	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 99241
(43) 【公開日】 平成 9 年 (1 9 9 7) 4 月 1 5 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) April 15 day
(54) 【発明の名称】 排ガス浄化材及び排ガス浄化方法	(54) [Title of Invention] EXHAUST GAS CLEANING MATERIAL AND EXHAUST GAS CLEANING METHOD
(51) 【国際特許分類第 6 版】 B01J 23/89 B01D 53/86 ZAB 53/94	(51) [International Patent Classification 6th Edition] B01J 23/89 B01D 53/86 ZAB 53/94
【 F I 】 B01J 23/89 A B01D 53/ 36 ZAB 102 A 10 2 H	[FI] B01J 23/89 A B01D 53/36 ZAB 102 A 102 C 102 H
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 7	[Number of Claims] 7
【出願形態】 F D	[Form of Application] Floppy disk
【全頁数】 8	[Number of Pages in Document] 8
(21) 【出願番号】 特願平 8 - 2 1 3 0 2 6	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8 - 213026
(22) 【出願日】 平成 8 年 (1 9 9 6) 7 月 2 4 日	(22) [Application Date] 1996 (1996) July 24 day
(31) 【優先権主張番号】 特願平 7 - 2 1 2 7 5 6	(31) [Priority Application Number] Japan Patent Application Hei 7 - 212756
(32) 【優先日】 平 7 (1 9 9 5) 7 月 2 8 日	(32) [Priority Date] Flat 7(1995) July 28 day
(33) 【優先権主張国】 日本 (J P)	(33) [Priority Country] Japan (JP)
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 1 3 9 0 2 3	[Applicant Code] 000139023
【氏名又は名称】 株式会社リケン	[Name] KK RIKEN
【住所又は居所】 東京都千代田区九段北 1 丁目 1 3 番 5 号	[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kudankita 1-Chome 13-5
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 賀 泓	[Name] Celebration Kiyoshi

【住所又は居所】埼玉県熊谷市末広四丁目 1 4 番 1 号
株式会社リケン熊谷事業所内

(72) 【発明者】

【氏名】西屋 憲

【住所又は居所】埼玉県熊谷市末広四丁目 1 4 番 1 号
株式会社リケン熊谷事業所内

(72) 【発明者】

【氏名】吉田 清英

【住所又は居所】埼玉県熊谷市末広四丁目 1 4 番 1 号
株式会社リケン熊谷事業所内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 窒素酸化物や、一酸化炭素、水素、炭化水素等の未燃焼分に対する理論反応量以上の酸素を含有する燃焼排ガスから、効率良く窒素酸化物を還元除去することができる排ガス浄化材及び排ガス浄化方法を提供する。

【解決手段】 多孔質の無機酸化物にC o酸化物を担持してなる第一の触媒と、多孔質の無機酸化物にW、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた一種以上の元素の化合物を担持してなる第二の触媒と、多孔質無機酸化物にPt、Pd、Ru、Rh、Ir及びAuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を担持してなる第三の触媒とを混合してなる排ガス浄化材である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素酸化物と、共存する未燃焼成分に対する理論反応量より多い酸素とを含む燃焼排ガスから窒素酸化物を還元除去する排ガス浄化材において、多孔質の無機酸化物にC o酸化物1～20重量%（金属元素換算値）を担持してなる第一の触媒と、多孔質の無機酸化物にW、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた一種以上の元素の化合物0.2～10重量%（金属元素換算値）を担持してなる第二の触媒と、多孔質無機酸化物にPt、Pd、Ru、Rh、Ir及びAuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素0.05～5

[Address] Inside of Saitama Prefecture Kumagaya City Suehiro 4
-Chome 1 4-1 KK Riken Kumagaya operations center

(72) [Inventor]

[Name] West house law

[Address] Inside of Saitama Prefecture Kumagaya City Suehiro 4
-Chome 1 4-1 KK Riken Kumagaya operations center

(72) [Inventor]

[Name] Yoshida Kiyohide

[Address] Inside of Saitama Prefecture Kumagaya City Suehiro 4
-Chome 1 4-1 KK Riken Kumagaya operations center

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] From combustion exhaust gas which contains oxygen above theoretical reaction amount for nitrogen oxide and carbon monoxide, hydrogen and hydrocarbon or other unburned amount, exhaust gas cleaning material and the exhaust gas cleaning method which efficiently it can reduce can remove nitrogen oxide are offered.

[Means of Solution] Bearing Co oxide in inorganic oxide of porous, becomes catalyst of the first which, Bearing compound of element of one kind or more which is chosen from the group, which consists of W, V, Mo, Mn, the Nb and Ta in inorganic oxide of porous, bearing element of at least 1 kind which is chosen from group which consists of the Pt, Pd, Ru, Rh, Ir and Au in the second catalyst and porous inorganic oxide which become mixing with third catalyst which becomes, it is a exhaust gas cleaning material which becomes.

[Claim(s)]

[Claim 1] Nitrogen oxide, From combustion exhaust gas which includes with oxygen which is more than the theoretical reaction amount for unburned component which coexists in exhaust gas cleaning material which it reduces removes nitrogen oxide putting, Bearing Co oxide 1 to 20 weight% (metal element conversion value) in inorganic oxide of porous, becomes catalyst of the first which, In inorganic oxide of porous W, Bearing compound 0.2 to 10 weight% (metal element conversion value) of element of one kind or more which is chosen from the group which consists of V, Mo, Mn, Nb and the

重量%（金属元素換算値）を担持してなる第三の触媒とを混合してなることを特徴とする排ガス浄化材。

【請求項2】 窒素酸化物と、共存する未燃焼成分に対する理論反応量より多い酸素とを含む燃焼排ガスから窒素酸化物を還元除去する排ガス浄化材において、多孔質の無機酸化物にCo酸化物1～20重量%（金属元素換算値）を担持してなる第一の触媒と、W、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた一種以上の元素の化合物からなる第二の触媒と、多孔質無機酸化物にPt、Pd、Ru、Rh、Ir及びAuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素O.05～5重量%（金属元素換算値）を担持してなる第三の触媒とを混合してなることを特徴とする排ガス浄化材。

【請求項3】 窒素酸化物と、共存する未燃焼成分に対する理論反応量より多い酸素とを含む燃焼排ガスから窒素酸化物を還元除去する排ガス浄化材において、多孔質の無機酸化物にCo酸化物1～20重量%（金属元素換算値）を担持してなる第一の触媒と、多孔質無機酸化物にW、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた一種以上の元素の化合物O.2～10重量%（金属元素換算値）と、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir及びAuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素O.05～5重量%（金属元素換算値）とを担持してなる第二の触媒とを混合してなることを特徴とする排ガス浄化材。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の排ガス浄化材において、前記多孔質無機酸化物が、アルミナ、チタニア、ゼオライト、シリカ、ジルコニア、ZnO、酸化錫、MgOのいずれか又はそれらを含む複合又は混合酸化物であることを特徴とする排ガス浄化材。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の排ガス浄化材において、前記触媒がセラミックス製又は金属製の基体の表面にコートされたものであることを特徴とする排ガス浄化材。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載の排ガス浄化材において、前記触媒がペレット状、顆粒状、ハニカム状又は板状に成形されていることを特徴とする排ガス浄化材。

Ta, bearing element 0.05 to 5 weight% (metal element conversion value) of at least 1 kind which is chosen from the group which consists of Pt, Pd, Ru, Rh, the Ir and Au in second catalyst and porous inorganic oxide which becomes mixing with third catalyst which becomes, exhaust gas cleaning material which designates that it becomes as feature.

[Claim 2] Nitrogen oxide, From combustion exhaust gas which includes with oxygen which is more than the theoretical reaction amount for unburned component which coexists in exhaust gas cleaning material which it reduces removes nitrogen oxide putting, Bearing Co oxide 1 to 20 weight% (metal element conversion value) in inorganic oxide of porous, becomes catalyst of the first which, From group which consists of W, V, Mo, the Mn, Nb and Ta bearing element 0.05 to 5 weight% (metal element conversion value) of at least 1 kind which is chosen from group which consists of Pt, Pd, the Ru, Rh, Ir and Au in second catalyst and porous inorganic oxide which consist of compound of element of one kind or more which is chosen mixing with third catalyst which becomes, exhaust gas cleaning material which designates that it becomes as feature.

[Claim 3] Nitrogen oxide, From combustion exhaust gas which includes with oxygen which is more than the theoretical reaction amount for unburned component which coexists in exhaust gas cleaning material which it reduces removes nitrogen oxide putting, Bearing Co oxide 1 to 20 weight% (metal element conversion value) in inorganic oxide of porous, becomes catalyst of the first which, From group which consists of W, V, Mo, the Mn, Nb and Ta in porous inorganic oxide bearing with element 0.05 to 5 weight% (metal element conversion value) of the at least 1 kind which is chosen from compound 0.2 to 10 weight% (metal element conversion value) of element of one kind or more which is chosen and group which consists of Pt, Pd, the Ru, Rh, Ir and Au mixing with second catalyst which becomes, exhaust gas cleaning material which designates that it becomes as feature.

[Claim 4] In exhaust gas cleaning material which is stated in any of Claim 1 to 3, the aforementioned porous inorganic oxide, any of alumina, titania, zeolite, the silica, zirconia, ZnO, tin oxide and MgO or exhaust gas cleaning material which designates that it is a compound or a mixed oxide which includes those as feature.

[Claim 5] In exhaust gas cleaning material which is stated in any of Claims 1 through 4, the aforementioned catalyst in surface of substrate of ceramic or the metallic coating exhaust gas cleaning material which designates that it is something which is done as feature.

[Claim 6] Exhaust gas cleaning material which designates that a forementioned catalyst forms in pellet, granular, honeycomb or plate in exhaust gas cleaning material which is stated in any

ス浄化材。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載の排ガス浄化材を用い、窒素酸化物と、共存する未燃焼成分に対する理論反応量より多い酸素とを含む燃焼排ガスから窒素酸化物を還元除去する排ガス浄化方法において、前記排ガス浄化材を排ガス導管の途中に設置し、前記浄化材の上流側で炭化水素及び／又は含酸素有機化合物を添加した排ガスを、150～600℃において前記浄化材に接触させ、もって前記排ガス中の炭化水素及び／又は含酸素有機化合物との反応により前記窒素酸化物を除去することを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は窒素酸化物と過剰の酸素を含む燃焼排ガスから、窒素酸化物を効果的に還元除去することのできる排ガス浄化材及びそれを用いた浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 自動車用エンジン等の内燃機関や、工場等に設置された燃焼機器、家庭用ファンヒーター等から排出される各種の燃焼排ガス中には、過剰の酸素とともに一酸化窒素、二酸化窒素等の窒素酸化物が含まれている。ここで、「過剰の酸素を含む」とは、その排ガス中に含まれる一酸化炭素、水素、炭化水素等の未燃焼成分を燃焼するのに必要な理論酸素量より多い酸素を含むことを意味する。また、以下における窒素酸化物とは一酸化窒素及び／又は二酸化窒素を指す。

【0003】 この窒素酸化物は酸性雨の原因の一つとされ、環境上の大きな問題となっている。そのため、各種燃焼機器が排出する排ガス中の窒素酸化物を除去するさまざまな方法が検討されている。

【0004】 過剰の酸素を含む燃焼排ガスから窒素酸化物を除去する方法として、特に大規模な固定燃焼装置（

of Claims 1 through 4, as feature.

[Claim 7] Exhaust gas cleaning material which is stated in any of Claim 1 to 6 to use, nitrogen oxide, From combustion exhaust gas which includes with oxygen which is more than the theoretical reaction amount for unburned component which coexists in exhaust gas cleaning method which it reduces/removes nitrogen oxide regarding, Contacting aforementioned purification material exhaust gas which installs aforementioned exhaust gas cleaning material on middle of exhaust gas conduit, adds hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound with upstream side of aforementioned purification material, in 150 to 600 °C, having, exhaust gas cleaning method which designates that it removes aforementioned nitrogen oxide with reaction with hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound in the aforementioned exhaust gas as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] As for this invention from combustion exhaust gas which includes oxygen of nitrogen oxide and excess, can reduce remove nitrogen oxide in effective and it regards the exhaust gas cleaning material which and scrubbing method which uses that.

[0002]

[Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention] With oxygen of excess nitrogen monoxide and nitrogen dioxide or other nitrogen oxide are included in various combustion exhaust gas which are discharged from combustion equipment and the domestic fan heater etc which are installed in automotive engine or other internal combustion engine and factory etc. Here, "oxygen of excess it includes" with, carbon monoxide, hydrogen and hydrocarbon or other unburned component which are included in exhaust gas fact that oxygen which is more than theoretical oxygen amount which is necessary in order to burn is included is meant. In addition, nitrogen oxide in below it points to nitrogen monoxide and/or nitrogen dioxide.

[0003] This nitrogen oxide makes one of cause of acid rain, has become the big problem on environment. Because of that, various method which remove nitrogen oxide in exhaust gas which various combustion equipment discharge are examined.

[0004] Selective catalytic reduction method which uses ammonia as method which removes nitrogen oxide from combustion

工場等の大型燃焼機等) に対しては、アンモニアを用いる選択的接触還元法が実用化されている。

【0005】しかしながら、この方法においては、窒素酸化物の還元剤として用いるアンモニアが高価であること、またアンモニアは毒性を有すること、そのために未反応のアンモニアが排出しないように排ガス中の窒素酸化物濃度を計測しながらアンモニア注入量を制御しなければならないこと、一般に装置が大型となること等の問題点がある。

【0006】そこで、ゼオライト又はアルミナに遷移金属を担持した触媒を用いて、排ガス中の酸素との理論反応量以下の還元剤を添加して窒素酸化物を除去する方法が数多く提案されている。しかしながら、これらの方法では、低温領域での効果的な窒素酸化物の除去が得られず、また、水分を含み、運転条件によって排ガス温度が大きく変化する車等からの排ガスでは、窒素酸化物の除去率が著しく低下する。一方、低温領域で作用する触媒として白金触媒が報告されているが、200℃以下の温度範囲での窒素酸化物除去率が十分ではなく、また窒素酸化物除去の副生成物として N_2O が生成される問題がある。

【0007】したがって、本発明の目的は、固定燃焼装置及び酸素過剰条件で燃焼するガソリンエンジン、ディーゼルエンジン等からの燃焼排ガスのように、窒素酸化物や、一酸化炭素、水素、炭化水素等の未燃焼分に対する理論反応量以上の酸素を含有し、水分を含有する燃焼排ガスから、効率良く窒素酸化物を還元除去することができる排ガス浄化材及び排ガス浄化方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、Co成分、W系成分及び白金成分を組み合わせた排ガス浄化材を用い、排ガス中に炭化水素と炭素数2以上の含酸素有機化合物のいずれか又はそれらを含む燃料を添加し、上記の浄化材に排ガスを接触させれば、広い温度領域で窒素酸化物を効果的に除去できることを発見し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、窒素酸化物と、共存する未燃焼成分に対する理論反応量より多い酸素とを含む燃焼排ガスから窒素酸化物を還元除去する本発明の第一の排ガス

exhaust gas which includes oxygen of excess, vis-a-vis the especially large scale fixed combustion equipment (Such as factory or other large type combustion machine), is utilized.

[0005] But, regarding to this method, ammonia which it uses as reductant of the nitrogen oxide is expensive, in addition in order ammonia has toxicity, for unreacted ammonia not to discharge because of that, while measuring the nitrogen oxide concentration in exhaust gas, you must control ammonia injected amount, there is a thing or other problem where equipment becomes large type generally.

[0006] Then, adding reducing agent below theoretical reaction amount of oxygen in exhaust gas making use of catalyst which bears transition metal in zeolite or the alumina, method which removes nitrogen oxide is many proposed. But, with these method, removal of effective nitrogen oxide with low temperature region is not acquired, in addition, including moisture, with exhaust gas from the car etc where exhaust gas temperature changes largely with operating condition, removal rate of the nitrogen oxide decreases considerably. On one hand, platinum catalyst is reported as catalyst which operates with the low temperature region, but nitrogen oxide removal ratio with temperature range of 200 °C or below is not the fully, there is a problem where N_2O is formed in addition as the by-product of nitrogen oxide removal.

[0007] Therefore, as for object of this invention, like combustion exhaust gas from the fixed combustion equipment and gasoline engine and diesel engine etc which burn with oxygen excess condition, from combustion exhaust gas which contains oxygen above theoretical reaction amount for nitrogen oxide and carbon monoxide, hydrogen and hydrocarbon or other unburned amount, contains moisture, it is an exhaust gas cleaning material which efficiently it can reduce can remove nitrogen oxide and to offer exhaust gas cleaning method.

[0008]

[Means to Solve the Problems] You consider to above-mentioned problem, result of diligent research, If this inventor any of oxygen containing organic compound of hydrocarbon and carbon number 2 or more or add the fuel which includes those in exhaust gas making use of Co component, the W component and exhaust gas cleaning material which combines platinum component, the exhaust gas contacts above-mentioned purification material, fact that with wide temperature region nitrogen oxide can be removed in effective was discovered, this invention was completed.

[0009] Namely, nitrogen oxide, From combustion exhaust gas which includes with oxygen which is more than the theoretical reaction amount for unburned component which coexists it

浄化材は、多孔質の無機酸化物にC o酸化物1～20重量%（金属元素換算値）を担持してなる第一の触媒と、多孔質の無機酸化物にW、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた一種以上の元素の化合物O. 2～10重量%（金属元素換算値）を担持してなる第二の触媒と、多孔質無機酸化物にPt、Pd、Ru、Rh、Ir及びAuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素O. 05～5重量%（金属元素換算値）を担持してなる第三の触媒とを混合してなることを特徴とする。

【0010】窒素酸化物と、共存する未燃焼成分に対する理論反応量より多い酸素とを含む燃焼排ガスから窒素酸化物を還元除去する本発明の第二の排ガス浄化材は、多孔質の無機酸化物にC o酸化物1～20重量%（金属元素換算値）を担持してなる第一の触媒と、W、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた一種以上の元素の化合物からなる第二の触媒と、多孔質無機酸化物にPt、Pd、Ru、Rh、Ir及びAuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素O. 05～5重量%（金属元素換算値）を担持してなる第三の触媒とを混合してなることを特徴とする。

【0011】窒素酸化物と、共存する未燃焼成分に対する理論反応量より多い酸素とを含む燃焼排ガスから窒素酸化物を還元除去する本発明の第三の排ガス浄化材は、多孔質の無機酸化物にC o酸化物1～20重量%（金属元素換算値）を担持してなる第一の触媒と、多孔質無機酸化物にW、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた一種以上の元素の化合物O. 2～10重量%（金属元素換算値）と、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir及びAuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素O. 05～5重量%（金属元素換算値）とを担持してなる第二の触媒とを混合してなることを特徴とする。

【0012】また、窒素酸化物と、共存する未燃焼成分に対する理論反応量より多い酸素とを含む燃焼排ガスから窒素酸化物を還元除去する本発明の排ガス浄化方法は、上記の排ガス浄化材を用い、前記排ガス浄化材を排ガス導管の途中に設置し、前記浄化材の上流側で炭化水素及び／又は含酸素有機化合物を添加した排ガスを、150～600℃において前記浄化材に接触させ、もって前記排ガス中の炭化水素及び／又は含酸素有機化合物との

reduces removes nitrogen oxide as for the exhaust gas cleaning material of first of this invention which, Bearing Co oxide 1 to 20 weight% (metal element conversion value) in inorganic oxide of porous, becomes catalyst of the first which, Bearing compound 0.2 to 10 weight% (metal element conversion value) of element of one kind or more which is chosen from the group which consists of W, V, Mo, Mn, the Nb and Ta in inorganic oxide of porous, bearing element 0.05 to 5 weight% (metal element conversion value) of at least 1 kind which is chosen from group which consists of the Pt, Pd, Ru, Rh, Ir and Au in these second catalyst and porous inorganic oxide which become mixing with third catalyst which becomes, it designates that it becomes as feature.

[0010] Nitrogen oxide, From combustion exhaust gas which includes with oxygen which is more than the theoretical reaction amount for unburned component which coexists it reduces removes nitrogen oxide as for the second exhaust gas cleaning material of this invention which, Bearing Co oxide 1 to 20 weight% (metal element conversion value) in inorganic oxide of porous, becomes catalyst of the first which, From group which consists of W, V, Mo, the Mn, Nb and Ta bearing element 0.05 to 5 weight% (metal element conversion value) of at least 1 kind which is chosen from group which consists of Pt, Pd, the Ru, Rh, Ir and Au in second catalyst and porous inorganic oxide which consist of compound of element of one kind or more which is chosen mixing with third catalyst which becomes, it designates that it becomes as feature.

[0011] Nitrogen oxide, From combustion exhaust gas which includes with oxygen which is more than the theoretical reaction amount for unburned component which coexists it reduces removes nitrogen oxide as for the third exhaust gas cleaning material of this invention which, Bearing Co oxide 1 to 20 weight% (metal element conversion value) in inorganic oxide of porous, becomes catalyst of the first which, From group consisting of W, V, Mo, the Mn, Nb and Ta in porous inorganic oxide bearing with element 0.05 to 5 weight% (metal element conversion value) of the at least 1 kind which is chosen from compound 0.2 to 10 weight% (metal element conversion value) of element of one kind or more which is chosen and group which consists of Pt, Pd, the Ru, Rh, Ir and Au mixing with second catalyst which becomes, it designates that it becomes as feature.

[0012] In addition, nitrogen oxide, From combustion exhaust gas which includes with oxygen which is more than the theoretical reaction amount for unburned component which coexists it reduces removes nitrogen oxide as for the exhaust gas cleaning method of this invention which, Making use of above-mentioned exhaust gas cleaning material, it installs the aforementioned exhaust gas cleaning material on middle of exhaust gas conduit, contacting the aforementioned purification

反応により前記窒素酸化物を除去することを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

[1] 第一の排ガス浄化材

本発明の第一の排ガス浄化材は、多孔質の無機酸化物にCo酸化物を担持してなる第一の触媒と、多孔質の無機酸化物にW、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた一種以上の元素の化合物を担持してなる第二の触媒と、多孔質無機酸化物にPt、Pd、Ru、Rh、Ir及びAuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を担持してなる第三の触媒とを混合してなり、低い温度領域における窒素酸化物の除去に作用するとともに、一酸化炭素や炭化水素の酸化除去に作用する。

【0014】(1) 第一の触媒

第一の触媒は、多孔質の無機酸化物にCo酸化物を担持してなる。多孔質の無機酸化物としては、アルミナ、チタニア、ゼオライト、シリカ、ジルコニア、ZnO、酸化錫、MgOのいずれか又はそれらを含む複合又は混合酸化物を用いることができる。ゼオライトとして、フェリエライト、モルテナイト、ZSM-5など各種のゼオライトを用いることができる。なお、ここでいう酸化錫は各種酸化状態の錫酸化物を含み、主な酸化錫として、酸化第一錫、酸化第二錫等が挙げられる。

【0015】アルミナ等の多孔質の無機酸化物の比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるのが好ましい。比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、触媒活性種の分散が低下し、良好な窒素酸化物の除去が行えない。より好ましい多孔質無機酸化物の比表面積は $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

【0016】多孔質無機酸化物を100重量%として、Co成分の担持量は1～20重量%（金属元素換算値）であり、好ましくは1～15重量%（金属元素換算値）である。

【0017】第一の触媒の活性種の担持は、Coの硝酸塩、酢酸塩等の水溶液を用いて公知の含浸法、沈殿法等で行うことができる。多孔質無機酸化物にCoを担持した後、 $50\sim150^\circ\text{C}$ 、特に 70°C で乾燥し、 $100\sim$

material exhaust gas which adds the hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound with upstream side of aforementioned purification material, in the 150 to 600°C , having, it designates that it removes aforementioned nitrogen oxide with reaction with hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound in aforementioned exhaust gas as feature.

[0013]

[Embodiment of Invention] Below, this invention is explained in detail.

[1] Exhaust gas cleaning material of first

As for exhaust gas cleaning material of first of this invention, Bearing Co oxide in inorganic oxide of porous, becomes catalyst of the first which, In inorganic oxide of porous W, V, Mo, Mn, Nb, Bearing compound of element of one kind or more which is chosen from the group which consists of Ta, becomes second catalyst which, Bearing element of at least 1 kind which is chosen from group which consists of Pt, Pd, Ru, Rh, Ir and the Au in porous inorganic oxide, mixing with third catalyst which becomes, as it becomes, it operates removal of nitrogen oxide in low temperature region, it operates oxidative removal of carbon monoxide and hydrocarbon.

[0014] (1) Catalyst of first

Catalyst of first becomes, bearing Co oxide in inorganic oxide of the porous. As inorganic oxide of porous, any of alumina, titania, the zeolite, silica, zirconia, ZnO, tin oxide and MgO or compound or mixed oxide which includes those can be used. As zeolite, various zeolite such as ferrierite (DANA 77.1.6.6), mole テナイ jp7 and ZSM-5 can be used. Furthermore, as for tin oxide referred to here including the tin oxide of various oxidation state, you can list tin(II) oxide and tin(IV) oxide etc as the main tin oxide.

[0015] As for specific surface area of inorganic oxide of alumina or other porous it is desirable to be a $10\text{ m}^2/\text{g}$ or greater. When specific surface area is under $10\text{ m}^2/\text{g}$, dispersion of active catalyst seed decreases, cannot remove satisfactory nitrogen oxide. specific surface area of a more desirable porous inorganic oxide is $30\text{ m}^2/\text{g}$ or greater.

[0016] With porous inorganic oxide as 100 wt%, support amount of Co component is 1 to 20 wt% (metal element conversion value), is the preferably 1 to 15 wt% (metal element conversion value).

[0017] To do with impregnation method and precipitation method etc of public knowledge nitrate salt of the Co, making use of acetate or other aqueous solution it is possible bearing of active species of catalyst of first. After bearing Co in porous

600°Cで段階的に昇温して焼成することによって行われる。この焼成は空气中、酸素雰囲気下、窒素雰囲気下、又は水素気流下で行う。窒素雰囲気下又は水素気流下で焼成した場合、最後に300°C以上の温度で酸化処理を行うのが好ましい。無機酸化物にゼオライトを用いる場合、含浸法や既知のイオン交換法等で担持するのが好ましい。

【0018】(2) 第二の触媒

第二の触媒は、多孔質無機酸化物にW、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素の化合物を担持してなる。多孔質の無機酸化物としては、アルミナ、チタニア、ゼオライト、シリカ、ジルコニア、ZnO、酸化錫、MgOのいずれか又はそれらを含む複合又は混合酸化物を用いることができる。ゼオライトとして、フェリエライト、モルテナイト、ZSM-5など各種のゼオライトを用いることができる。第一の触媒と同様に、多孔質の無機酸化物の比表面積は10 m²/g以上であることが好ましい。

【0019】W、V、Mo、Mn、Nb、Taの化合物は酸化物であるのが好ましく、特にW及び／又はVの酸化物であるのが好ましい。多孔質無機酸化物を100重量%として、W系成分の担持量は0.2～10重量%（金属元素換算値）であり、好ましくは0.5～8重量%（金属元素換算値）である。

【0020】第二の触媒における活性種の担持は、W、V、Mo、Mn、Nb及びTaの場合、各元素の塩化合物の溶液、例えばアンモニウム塩にシュウ酸を加えて溶解させた溶液を用いて、公知の含浸法、沈殿法等で行うことができる。多孔質無機酸化物に活性種を担持した後、50～150°C、特に70°Cで乾燥し、100～600°Cで段階的に昇温して焼成することによって行われる。この焼成は空气中、酸素雰囲気下、窒素雰囲気下、又は水素気流下で行う。窒素雰囲気下又は水素気流下で焼成した場合、最後に300°C以上の温度で酸化処理を行うのが好ましい。また、チタニアの代わりにメタチタン酸（含水酸化チタン）を出発物質として用い、V、W、Moを担持することも有効な方法である。無機酸化物にゼオライトを用いる場合、含浸法や既知のイオン交換法等で担持するのが好ましい。

【0021】(3) 第三の触媒

第三の触媒は、多孔質無機酸化物に触媒活性種としてPt、Pd、Ru、Rh、Ir及びAuからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を担持してなり、低い温度

inorganic oxide, it dries with 50 to 150 °C and the especially 70 °C, with 100 to 600 °C temperature rise it does in stepwise and it is done by calcining. In air, under oxygen atmosphere and under nitrogen atmosphere, it does this calcining under or hydrogen stream. When it calcines under nitrogen atmosphere or under hydrogen stream, it is desirable to do oxidation treatment lastly with temperature of 300 °C or higher. When zeolite is used for inorganic oxide, it is desirable to bear with the impregnation method and known ion exchange method etc.

[0018] (2) Second catalyst

Second catalyst becomes bearing compound of element of at least one kind which is chosen from group which consists of W, V, the Mo, Mn, Nb and Ta in porous inorganic oxide. As inorganic oxide of porous, any of alumina, titania, the zeolite, silica, zirconia, ZnO, tin oxide and MgO or compound or mixed oxide which includes those can be used. As zeolite, various zeolite such as ferrierite (DANA 77.1.6.6), mole テナイ jp7 and ZSM-5 can be used. In same way as catalyst of first, as for specific surface area of the inorganic oxide of porous it is desirable to be a 10 m²/g or greater.

[0019] As for compound of W, V, Mo, Mn, the Nb and Ta it is desirable to be an oxide, it is desirable to be an oxide of especially W and/or V. With porous inorganic oxide as 100 wt%, support amount of W component is the 0.2 to 10 wt% (metal element conversion value), is preferably 0.5 to 8 wt% (metal element conversion value).

[0020] In case of W, V, Mo, Mn, Nb and the Ta, solution of salt compound of each element, in for example ammonium salt to do with impregnation method and precipitation method etc of public knowledge making use of solution which is melted including oxalic acid, it is possible bearing of the active species in second catalyst. After bearing active species in porous inorganic oxide, it dries with 50 to 150 °C and the especially 70 °C, with 100 to 600 °C temperature rise it does in stepwise and it is done by calcining. In air, under oxygen atmosphere and under nitrogen atmosphere, it does this calcining under or hydrogen stream. When it calcines under nitrogen atmosphere or under hydrogen stream, it is desirable to do oxidation treatment lastly with temperature of 300 °C or higher. In addition, also fact that it uses meta titanic acid (hydrated titanium oxide) in place of the titania bears V, W and Mo as starting substance, is the effective method. When zeolite is used for inorganic oxide, it is desirable to bear with the impregnation method and known ion exchange method etc.

[0021] (3) Third catalyst

As third catalyst becomes, in porous inorganic oxide bearing element of at least 1 kind which is chosen from group which consists of Pt, Pd, the Ru, Rh, Ir and Au, as active catalyst

領域における窒素酸化物の除去に作用するとともに、一酸化炭素や炭化水素の酸化除去に作用する。多孔質無機酸化物としては、アルミナ、チタニア、ゼオライト、シリカ、ジルコニア、 ZnO 、酸化錫、 MgO 等のいずれか又はそれらを含む複合又は混合酸化物を用いるのが好ましい。第一の触媒と同様に、多孔質の無機酸化物の比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0022】Pt、Pd、Ru、Rh及びAuのうち、特にPt、Pd及びAuの少なくとも一種を用いるのが好ましい。多孔質無機酸化物を100重量%として、白金系成分の担持量は0.05～5重量%（金属元素換算値）であり、好ましくは0.05～4重量%（金属元素換算値）である。

【0023】第三の触媒における活性種の担持は、公知の含浸法、沈殿法等を用いることができる。含浸法を用いる際、触媒活性種元素の炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、塩化物又はヘキサクロロ金属酸、ジニトロジアミン金属化合物等の水溶液に多孔質無機酸化物を浸漬する。これを50～150℃、特に70℃で乾燥後、100～600℃で段階的に昇温して焼成することによって行われる。この焼成は空气中、酸素雰囲気下、窒素雰囲気下、又は水素気流下で行う。窒素雰囲気下又は水素気流下で焼成した場合、最後に300℃以上の温度で酸化処理を行うのが好ましい。無機酸化物にゼオライトを用いる場合、含浸法や既知のイオン交換法等で担持するのが好ましい。

【0024】第一の排ガス浄化材では、第一の触媒、第二の触媒及び第三の触媒を混合した混合触媒を用いる。この混合によって、各触媒の作用が互いに影響することなく同時に進行することができる。第一の触媒と第二の触媒との重量比（多孔質無機酸化物と触媒活性種との合計重量の比）は、1:10～40:1とするのが好ましい。より好ましい第一触媒と第二の触媒との重量比は1:5～30:1である。第一の触媒と第三の触媒との重量比（多孔質無機酸化物と触媒活性種との合計重量の比）は、1:10～40:1とするのが好ましい。より好ましい第一触媒と第三の触媒との重量比は1:5～30:1である。なお、混合は公知の方法で行うことができる。

【0025】[2] 第二の排ガス浄化材

第二の排ガス浄化材は多孔質の無機酸化物にCo酸化物を担持してなる第一の触媒と、W、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた一種以上の元素の化合物からなる第二の触媒と、多孔質無機酸化物にPt、P

seed operates the removal of nitrogen oxide in low temperature region, it operates oxidative removal of the carbon monoxide and hydrocarbon. As porous inorganic oxide, alumina, titania, zeolite, silica, zirconia, the ZnO , tin oxide and MgO or other any or it is desirable to use compound or mixed oxide which includes those. In same way as catalyst of first, as for specific surface area of the inorganic oxide of porous it is desirable to be a $10\text{ m}^2/\text{g}$ or greater.

[0022] Inside Pt, Pd, Ru, Rh and Au, the especially Pt, it is desirable to use at least one kind of Pd and the Au. With porous inorganic oxide as 100 weight%, support amount of platinum-based component is 0.05 to 5 weight% (metal element conversion value), is the preferably 0.05 to 4 wt% (metal element conversion value).

[0023] Bearing of active species in third catalyst, can use impregnation method and precipitation method etc of public knowledge. Occasion where impregnation method is used, carbonate of active catalyst seed element, the porous inorganic oxide is soaked in nitrate salt, acetate, sulfate, chloride or the hexachloro metal acid and di nitro diamine metal compound or other aqueous solution. This with 50 to 150 °C and especially 70 °C after drying, with the 100 to 600 °C temperature rise doing in stepwise, it is done by calcining. In air, under oxygen atmosphere and under nitrogen atmosphere, it does this calcining under or hydrogen stream. When it calcines under nitrogen atmosphere or under hydrogen stream, it is desirable to do oxidation treatment lastly with temperature of 300 °C or higher. When zeolite is used for inorganic oxide, it is desirable to bear with the impregnation method and known ion exchange method etc.

[0024] With exhaust gas cleaning material of first, catalyst of first, then mixed catalyst which mixes second catalyst and third catalyst is used. It can advance simultaneously with this mixture, without action of each catalyst influencing mutually. As for catalyst of first and weight ratio (Ratio of total weight of porous inorganic oxide and active catalyst seed) of second catalyst, it is desirable to make 1:10 to 40:1. weight ratio of a more desirable first catalyst and second catalyst is 1:5 to 30:1. As for catalyst of first and weight ratio (Ratio of total weight of porous inorganic oxide and active catalyst seed) of third catalyst, it is desirable to make 1:10 to 40:1. weight ratio of a more desirable first catalyst and third catalyst is 1:5 to 30:1. Furthermore, to do with known method it is possible mixture.

[0025] [2] Second exhaust gas cleaning material

As for second exhaust gas cleaning material bearing Co oxide in inorganic oxide of porous, becomes catalyst of first which, From group consisting of W, V, Mo, the Mn, Nb and Ta bearing element of at least 1 kind which is chosen from group which

d、Ru、Rh、Ir及びAuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を担持してなる第三の触媒とを混合してなる。

[0026] (1) 第一の触媒

第一の触媒は、第一の排ガス浄化材の第一の触媒の欄で記載したものをを用いる。第一の触媒における活性種の担持は、上記第一の排ガス浄化材の欄で記載した方法を用いることができる。

[0027] (2) 第二の触媒

第二の触媒は、W、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素の化合物である。W、V、Mo、Mn、Nb、Taの化合物は酸化物であるのが好ましく、特にW及び／又はVの酸化物であるのが好ましい。

[0028] (3) 第三の触媒

第三の触媒は、第一の排ガス浄化材の第三の触媒の欄で記載したものをを用いる。第三の触媒における活性種の担持は、上記第一の排ガス浄化材の欄で記載した方法を用いることができる。

[0029] 第二の排ガス浄化材では、第一の触媒、第二の触媒及び第三の触媒を混合した混合触媒を用いる。この混合によって、各触媒の作用が互いに影響することなく同時に進行することができる。第一の触媒と第二の触媒との重量比（多孔質無機酸化物と触媒活性種との合計重量の比）は、1：10～40：1とするのが好ましい。より好ましい第一触媒と第二の触媒との重量比は1：5～30：1である。第一の触媒と第三の触媒との重量比（多孔質無機酸化物と触媒活性種との合計重量の比）は、1：10～10：1とするのが好ましい。より好ましい第一触媒と第三の触媒との重量比は1：5～5：1である。なお、混合は公知の方法で行うことができる。

[0030] [3] 第三の排ガス浄化材

第三の排ガス浄化材は多孔質の無機酸化物にCo酸化物を担持してなる第一の触媒と、多孔質無機酸化物にW、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた一種以上の元素の化合物と、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir及びAuからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を担持してなる第二の触媒とを混合してなる。

consists of Pt, Pd, theRu, Rh, Ir and Au in second catalyst and porous inorganic oxidewhich consist of compound of element of one kind or more which is chosenmixing with third catalyst which becomes, it becomes.

[0026] (1) Catalyst of first

Catalyst of first uses those which are stated with column of the catalyst of first of exhaust gas cleaning material of first. bearing of active species in catalyst of first can use method which is stated with column of exhaust gas cleaning material of the above-mentioned first.

[0027] (2) Second catalyst

Second catalyst is compound of element of at least one kind which is chosen from the group which consists of W, V, Mo, the Mn, Nb and Ta. As for compound of W, V, Mo, Mn, the Nb and Ta it is desirable to be a oxide, it is desirable to be a oxide of especially W and/or V.

[0028] (3) Third catalyst

Third catalyst uses those which are stated with column of third catalyst of the exhaust gas cleaning material of first. bearing of active species in third catalyst can use method which is stated with column of exhaust gas cleaning material of above-mentioned first.

[0029] With second exhaust gas cleaning material, catalyst of first, mixed catalyst which mixes the second catalyst and third catalyst is used. It can advance simultaneously with this mixture, without action of each catalyst influencing mutually. As for catalyst of first and weight ratio (Ratio of total weight of porous inorganic oxide and active catalyst seed) of second catalyst, it is desirable to make 1:10 to 40:1. weight ratio of a more desirable first catalyst and second catalyst is 1:5 to 30:1. As for catalyst of first and weight ratio (Ratio of total weight of porous inorganic oxide and active catalyst seed) of third catalyst, it is desirable to make 1:10 to 10:1. weight ratio of a more desirable first catalyst and third catalyst is 1:5 to 5:1. Furthermore, to do with known method it is possible mixture.

[0030] [3] Third exhaust gas cleaning material

As for third exhaust gas cleaning material bearing Co oxide in inorganic oxide of porous, becomes catalyst of first which, From group which consists of W, V, Mo, the Mn, Nb and Ta in porous inorganic oxide bearing element of the at least 1 kind which is chosen from compound of element of one kind or more which is chosen and group which consists of Pt, Pd, theRu, Rh, Ir and Au mixing with second catalyst which becomes, it becomes.

【0031】(1) 第一の触媒

第一の触媒は、第一の排ガス浄化材の第一の触媒の欄で記載したものをを用いる。第一の触媒における活性種の担持は、上記第一の排ガス浄化材の欄で記載した方法を用いることができる。

【0032】(2) 第二の触媒

第二の触媒は、多孔質無機酸化物に触媒活性種としてW、V、Mo、Mn、Nb、Taからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素の化合物と、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir及びAuからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とを担持した触媒からなり、低い温度領域における窒素酸化物の除去に作用するとともに、一酸化炭素や炭化水素の酸化除去に作用する。多孔質無機酸化物としては、アルミナ、チタニア、ゼオライト、シリカ、ジルコニア、ZnO、酸化錫、MgO等のいずれか又はそれらを含む複合又は混合酸化物を用いるのが好ましい。ゼオライトとして、フェリエライト、モルテナイト、ZSM-5など各種のゼオライトを用いることができる。第一の触媒と同様に、多孔質の無機酸化物の比表面積は10m²/g以上であるのが好ましく、30m²/g以上であるのがより好ましい。

【0033】W、V、Mo、Mn、Nb、Taの化合物は酸化物であるのが好ましく、特にW及び／又はVの酸化物であるのが好ましい。Pt、Pd、Ru、Rh及びAuのうち、特にPt、Pd及びAuの少なくとも一種を用いるのが好ましい。多孔質無機酸化物を100重量%として、W系成分の担持量は0.2～10重量%（金属元素換算値）であり、白金系成分の担持量は0.05～5重量%（金属元素換算値）である。W系成分の好ましい担持量は0.5～8重量%（金属元素換算値）であり、白金系成分の好ましい担持量は0.05～4重量%（金属元素換算値）である。第二の触媒における活性種の担持は、上記第一の浄化材の第二の触媒及び第三の触媒の欄に記載した方法を用いることができる。

【0034】第三の排ガス浄化材では、第一の触媒と第二の触媒とを混合した混合触媒を用いる。この混合によって、第一の触媒の触媒作用と第二の触媒の触媒作用が互いに影響することなく同時に進行することができる。第一の触媒と第二の触媒との重量比（多孔質無機酸化物と触媒活性種との合計重量の比）は、1:10～10:1とするのが好ましい。より好ましい第一触媒と第二の触媒との重量比は1:5～5:1である。なお、第一の触媒と第二の触媒との混合は公知の方法で行うことがで

[0031] (1) Catalyst of first

Catalyst of first uses those which are stated with column of the catalyst of first of exhaust gas cleaning material of first. bearing of active species in catalyst of first can use method which is stated with column of exhaust gas cleaning material of the above-mentioned first.

[0032] (2) Second catalyst

As for second catalyst, In porous inorganic oxide as active catalyst seed W, V, As from group which consists of Mo, Mn, Nb and Ta it consists of catalyst which bears with element of the at least 1 kind which is chosen from compound of element of at least one kind which is chosen and group which consists of Pt, Pd, the Ru, Rh, Ir and Au it operates removal of nitrogen oxide in low temperature region, it operates oxidative removal of carbon monoxide and the hydrocarbon. As porous inorganic oxide, alumina, titania, zeolite, silica, zirconia, the ZnO, tin oxide and MgO or other any or it is desirable to use compound or mixed oxide which includes those. As zeolite, various zeolite such as ferrierite (DANA 77.1.6.6), mole テナ イ jp7 and ZSM-5 can be used. In same way as catalyst of first, as for specific surface area of the inorganic oxide of porous it is desirable to be a 10 m²/g or greater, it is more desirable to be a 30 m²/g or greater.

[0033] As for compound of W, V, Mo, Mn, the Nb and Ta it is desirable to be an oxide, it is desirable to be an oxide of especially W and/or V. Inside Pt, Pd, Ru, Rh and Au, the especially Pt, it is desirable to use at least one kind of Pd and the Au. With porous inorganic oxide as 100 weight%, support amount of W component is the 0.2 to 10 weight% (metal element conversion value), support amount of platinum-based component is 0.05 to 5 weight% (metal element conversion value). support amount where W component is desirable is 0.5 to 8 weight% (metal element conversion value), support amount where platinum-based component is desirable is 0.05 to 4 wt% (metal element conversion value). bearing of active species in second catalyst can use second catalyst of the purification material of above-mentioned first and method which is stated in column of third catalyst.

[0034] With third exhaust gas cleaning material, mixed catalyst which mixes with catalyst and the second catalyst of first is used. It can advance simultaneously with this mixture, without catalysis of the catalyst of first and catalysis of second catalyst influencing mutually. As for catalyst of first and weight ratio (Ratio of total weight of porous inorganic oxide and active catalyst seed) of second catalyst, it is desirable to make 1:10 to 10:1. weight ratio of a more desirable first catalyst and second catalyst is 1:5 to 5:1. Furthermore, can mix with catalyst and

きる。

【0035】 [4] 排ガス浄化材の形態

本発明の排ガス浄化材の第一の好ましい形態は、上記触媒を浄化材基体にコートしてなる浄化材である。浄化材の基体を形成するセラミックス材料としては、コーゼライト、ムライト、アルミナ及びその複合物等を用いるのが好ましい。また、排ガス浄化材の基体に公知の金属材料を用いることもできる。

【0036】 排ガス浄化材の基体の形状及び大きさは、目的に応じて種々変更できる。またその構造としては、ハニカム構造型、フォーム型、繊維状耐火物からなる三次元網目構造型、あるいは顆粒状、ペレット状等が挙げられる。ウォッシュコート法、粉末法等を用いて上記基体に触媒をコートしたり、ウォッシュコート法、ゾル・ゲル法等を用いて基体に多孔質無機酸化物をコートした後、触媒活性種を公知の含浸法、イオン交換法等を用いて担持することもできる。

【0037】 本発明の排ガス浄化材の第二の好ましい形態は、ペレット状、顆粒状、粉末状、ハニカム状、フォーム状又は板状の多孔質無機酸化物に触媒活性種を担持してなる触媒、又は触媒をハニカム状、フォーム状、板状、ペレット状、顆粒状に成形してなる浄化材である。

【0038】 なお、浄化材の形態を上述した第一の好ましい形態とする場合、浄化材基体上に設ける触媒の厚さは、一般に、基体材と、触媒との熱膨張特性の違いから制限される場合が多い。浄化材基体上に設ける触媒の厚さを300 μ m以下とするのがよい。このような厚さとするれば、使用中に熱衝撃等で浄化材が破損することを防ぐことができる。浄化材基体の表面に触媒を形成する方法は公知のウォッシュコート法等によって行われる。

【0039】 また、浄化材基体の表面上に設ける触媒の量は、浄化材基体の20～300g/リットルとするのが好ましい。触媒の量が20g/リットル未満では良好なNO_xの除去が行えない。一方、触媒の量が300g/リットルを超えると除去特性はそれほど上がらず、圧力損失が大きくなる。より好ましくは、浄化材基体の表面上に設ける触媒を浄化材基体の50～200g/リット

second catalyst of the first to do with known method.

[0035] [4] Form of exhaust gas cleaning material

Form where first of exhaust gas cleaning material of this invention is desirable, coating doing above-mentioned catalyst in the purification material substrate, is purification material which becomes. It is desirable to use cordierite, mullite, alumina and its composite etc, as ceramic material which forms substrate of purification material. In addition, it is possible also to use metallic material of public knowledge for the substrate of exhaust gas cleaning material.

[0036] Various it can modify shape and size of substrate of exhaust gas cleaning material, according to object. In addition you can list honeycomb structure type, foam type, three-dimensional network structure type, or the granular and pellet etc which consist of fiber refractory material as structure. catalyst coating is done in above-mentioned substrate making use of the wash coating method and powder method etc, coating after doing porous inorganic oxide, also to bear active catalyst seed making use of impregnation method and ion exchange method etc of public knowledge it is possible to substrate making use of wash coating method and sol-gel method etc.

[0037] Second of exhaust gas cleaning material of this invention is desirable form, the pellet, granule, powder, honeycomb, bearing active catalyst seed foam or the platelet in porous inorganic oxide, catalyst, or catalyst which become forming in honeycomb, foam, platelet, pellet and granule is the purification material which becomes.

[0038] Furthermore, when it makes shape which first which shape of purification material description above is done is desirable, as for thickness of catalyst which is provided on the purification material substrate, generally, when it is restricted from the difference of thermal expansion characteristic of substrate material and catalyst is many. It is good to designate thickness of catalyst which is provided on the purification material substrate as 300 μ m or less. If it makes this kind of thickness, while using can prevent fact that the breakage it does purification material with such as thermal shock. method which forms catalyst in surface of purification material substrate is done by wash coating method etc of public knowledge.

[0039] In addition, as for quantity of catalyst which is provided on the surface of purification material substrate, it is desirable to make the 20 to 300 g/liter of purification material substrate. Quantity of catalyst under 20 g/liter cannot remove the satisfactory NO_x. On one hand, when quantity of catalyst exceeds 300 g/liter, the removal characteristic that much does not rise, loss of pressure becomes large. more preferably and

ルとする。

【0040】 上述した構成の浄化材を用いれば、150～600℃の広い温度領域において、水分10%程度及び硫黄酸化物を含む排ガスでも、良好な窒素酸化物の除去を行うことができる。

【0041】 [5] 排ガス浄化方法

次に、本発明の方法について説明する。まず、本発明の排ガス浄化材を排ガス導管の途中に設置する。

【0042】 排ガス中には、残留炭化水素としてエチレン、プロピレン等がある程度含まれるが、一般に排ガス中のNO_xを還元するのに十分な量ではないので、外部から炭化水素及び／又は含酸素有機化合物、好ましくは含酸素有機化合物又はそれと炭化水素燃料と混合してなる還元剤を排ガス中に導入する。還元剤の導入位置は、浄化材を設置した位置より上流側である。

【0043】 外部から導入する炭化水素としては、標準状態でガス状又は液体状のアルカン、アルケン及び／又はアルキンを用いることができる。特にアルカンでは炭素数2以上が好ましい。標準状態で液体状の炭化水素としては、具体的に、軽油、セタン、ヘプタン、灯油、ガソリン等の炭化水素が挙げられる。その中でも、沸点50～350℃の炭化水素が特に好ましい。外部から導入する含酸素有機化合物として、炭素数2以上のエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、又はそれらを含む燃料を用いることができる。

【0044】 外部から導入する炭化水素及び／又は含酸素有機化合物の量は、重量比（添加する還元剤の重量／排ガス中の窒素酸化物の重量）が0.1～5となるようにするのが好ましい。この重量比が0.1未満であると、窒素酸化物の除去率が大きくならない。一方、5を超えると、燃費悪化につながる。

【0045】 また、炭化水素又は含酸素有機化合物を含む燃料を添加する場合、燃料としてガソリン、軽油、灯油等を用いるのが好ましい。この場合、還元剤の量は上記と同様に重量比（添加する還元剤の重量／排ガス中の窒素酸化物の重量）が0.1～5となるように設定する。

catalyst which is provided on surface of the purification material substrate are designated as 50 to 200 g/liter of the purification material substrate.

[0040] Purification material of constitution which if description above is done is used, it is possible even with exhaust gas which includes moisture 10 % and sulfur oxide in temperature region where 150 to 600 °C is wide, to remove satisfactory nitrogen oxide.

[0041] [5] Exhaust gas cleaning method

Next, you explain concerning method of this invention. First, exhaust gas cleaning material of this invention is installed on middle of the effluent gas conduit.

[0042] Ethylene and propylene etc certain extent are included in exhaust gas as the remains hydrocarbon, but because it is not a sufficient amount in order to reduce the NO_x in exhaust gas generally, hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound and preferably oxygen containing organic compound or that and mixing with hydrocarbon fuel from outside, it introduces reducing agent which becomes in exhaust gas. insertion position of reducing agent is upstream side from position where the purification material is installed.

[0043] Alkane of gaseous or liquid, alkene and/or alkyne can be used with the standard state as hydrocarbon which is introduced from outside. With especially alkane carbon number 2 or more is desirable. Concretely, you can list gas oil, cetane, heptane, illuminating oil and gasoline or other hydrocarbon with standard state as hydrocarbon of liquid. Even among those, hydrocarbon of boiling point 50 to 350 °C especially is desirable. ethanol of carbon number 2 or more, isopropyl alcohol or other alcohols and or fuel which includes those can be used as oxygen containing organic compound which is introduced from the outside.

[0044] As for quantity of hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound which is introduced from outside, it is desirable for weight ratio (It adds weight of nitrogen oxide in weight / exhaust gas of reducing agent which) that to try becomes 0.1 to 5. When this weight ratio is under 0.1, removal rate of nitrogen oxide does not become large. On one hand, when it exceeds 5, it is connected to fuel cost deterioration.

[0045] In addition, when fuel which contains hydrocarbon or oxygen containing organic compound is added, it is desirable to use gasoline, gas oil and illuminating oil etc, as fuel. In this case, in order for weight ratio (It adds weight of nitrogen oxide in weight / exhaust gas of reductant which) to become 0.1 to 5 in the same way as description above, it sets quantity of reductant.

【0046】本発明では、含酸素有機化合物、炭化水素等による窒素酸化物の還元除去を効率的に進行させるために、空間速度は $200,000 \text{ h}^{-1}$ 以下、好ましくは $150,000 \text{ h}^{-1}$ 以下とする。

【0047】また、本発明では、炭化水素及び／又は含酸素有機化合物と窒素酸化物とが反応する部位である浄化材設置部位における排ガスの温度を $150 \sim 600^\circ\text{C}$ に保つ。排ガスの温度が 150°C 未満であると還元剤と窒素酸化物との反応が進行せず、良好な窒素酸化物の除去を行うことができない。一方、 600°C を超す温度とすると炭化水素及び／又は含酸素有機化合物自身の燃焼が始まり、窒素酸化物の還元除去が行えない。好ましい排ガス温度は $200 \sim 550^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $250 \sim 500^\circ\text{C}$ である。

【0048】

【実施例】本発明を以下の具体的実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

市販の粉末状 γ -アルミナ（粒径 0.1 mm 以下、比表面積 $245 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を Co の酢酸塩水溶液に浸漬した後、乾燥し、空气中で $100^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ まで段階的に昇温して焼成し、 γ -アルミナに対して Co を 5 重量%（金属元素換算値）担持した Co 触媒（第一の触媒）を作製した。

【0049】市販の粉末状 γ -アルミナ（粒径 0.1 mm 以下、比表面積 $245 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を塩化白金酸水溶液に 20 分間浸漬した後、空气中、 80°C で 2 時間乾燥し、窒素気流下で 120°C で 2 時間、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ まで段階的に各 1 時間焼成した。そして、水素ガス 4% を含む窒素気流下で $50^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ まで 5 時間かけて昇温し、 400°C で 4 時間焼成し、さらに、酸素を 10% 含む窒素気流下で $50^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ まで 5 時間かけて昇温し、 500°C で 5 時間焼成し、 γ -アルミナに対して白金を 1 重量%（金属元素換算値）担持した後、モリブデン酸アンモニウムを水に溶解し、しゅう酸を加えて加熱溶解させた溶液に上記白金を担持した γ -アルミナを投入し含浸させて、溶液から分離し、空气中で段階的に 600°C まで昇温して焼成して、モリブデンを 5 重量%（金属元素換算値）担持した白金、 Mo 系触媒（第二の触媒）を作製した。

[0046] With this invention, in order to advance reduction removal of nitrogen oxide with oxygen containing organic compound and hydrocarbon etc to efficient, as for space velocity it makes below $200,000 \text{ h}^{-1}$ and below preferably $150,000 \text{ h}^{-1}$.

[0047] In addition, with this invention, temperature of exhaust gas in the purification material installation part rank which is a site where react with the hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound and nitrogen oxide is maintained at 150 to 600°C . When temperature of exhaust gas is under 150°C , reaction with the reducing agent and nitrogen oxide does not advance, it is not possible to remove the satisfactory nitrogen oxide. On one hand, when it makes temperature which crosses over 600°C combustion of hydrocarbon and/or oxygen containing organic compound itself starts, cannot do reduction removal of the nitrogen oxide. Desirable exhaust gas temperature is 200 to 550°C , is more preferably 250 to 500°C .

[0048]

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained in detail with concrete Working Example below.

Working Example 1

After soaking commercial powder - alumina (particle diameter 0.1 mm or less and specific surface area $245 \text{ m}^2/\text{g}$) in acetate aqueous solution of Co , it dried, in the air to 100°C to 600°C temperature rise it did in stepwise and calcined, it produced Co catalyst (catalyst of first) which Co 5 weight % (metal element conversion value) is borne vis-a-vis the - alumina.

[0049] In chloroplatinic acid aqueous solution 20 min after soaking, in air, 2 hours it dried the commercial powder - alumina (particle diameter 0.1 mm or less and specific surface area $245 \text{ m}^2/\text{g}$) with 80°C , under nitrogen stream with 120°C to the 2 hours and 200 to 400°C each 1 hour calcined in stepwise. And, Under nitrogen stream which includes hydrogen gas 4% 5 hours applying to the 50°C to 400°C , temperature rise to do, 4 hours it calcines with 400°C , Furthermore, 10% is included under nitrogen stream which 5 hours applying the oxygen to 50°C to 500°C , temperature rise to do, 5 hours calcining with 500°C , 1 wt% (metal element conversion value) after bearing platinum, inserting ammonium molybdate in water vis-a-vis - alumina, throwing the - alumina which bears above-mentioned platinum in solution which the thermal decomposition is done including oxalic acid and impregnating, separating from solution, in air in stepwise temperature rise doing to 600°C and calcining, it produced platinum and Mo -based catalyst (second catalyst) which molybdenum the 5

【0050】第一の触媒10gと第二の触媒10gとを混合し、バインダーを加えて混練し、乾燥後、空気中で段階的に600℃まで昇温して焼成し、混合触媒を作製し、そして直径2～3mmの顆粒状に成形し、排ガス浄化材を作製した。

【0051】反応管内に約1.5gの上記排ガス浄化材をセットした。次に、表1に示す組成のガス（一酸化窒素、酸素、プロピレン、窒素及び水分）を毎分1.8リットル（標準状態）の流量で流して（浄化材の見かけ空間速度は約30,000h⁻¹である）、反応管内の排ガス温度を150～450℃の範囲に保ち、プロピレンと窒素酸化物とを反応させた。

【0052】反応管通過後のガスの窒素酸化物の濃度を化学発光式窒素酸化物分析計により測定し、窒素酸化物除去率を求めた。結果を表2に示す。

【0053】

表1

成分	濃度
一酸化窒素	800 ppm
酸素	10 容量%
プロピレン	1714 ppm
窒素	残部
水分	10 容量%（上記成分の総体積に対して）

【0054】実施例2

実施例1で作製した混合触媒0.72gをスラリー化した後、市販のコーゼライト製ハニカム状成形体（直径20mm、長さ11.5mm、400セル/インチ²）にコートし、乾燥後600℃まで段階的に焼成し、排ガス浄化材を調製した。

【0055】反応管内に排ガス浄化材をセットした。実施例1と同様の反応条件（浄化材の見かけ空間速度は約30,000h⁻¹である）で、表1に示す組成のガスを

weight% (metal element conversion value) are borne.

[0050] It mixed with catalyst 10g and second catalyst 10g of first, after drying and in air in stepwise temperature rise doing to 600 °C including the binder kneading, it calcined, produced mixed catalyst, and formed in the granular of diameter 2 to 3 mm, produced exhaust gas cleaning material.

[0051] Above-mentioned exhaust gas cleaning material of approximately 1.5g was set inside reaction tube. Next, letting flow gas (nitrogen monoxide, oxygen, propylene, nitrogen and moisture) of composition which is shown in the Table 1 with flow of each minute 1.8 liter (standard state), (apparent space velocity of purification material is approximately 30,000 h⁻¹), it maintained the exhaust gas temperature inside reaction tube at range of 150 to 450 °C, reacted with propylene and nitrogen oxide.

[0052] Concentration of nitrogen oxide of gas after reaction tube passing was measured due to chemiluminescence type nitrogen oxide analyzer, nitrogen oxide removal ratio was sought. result is shown in Table 2.

[0053]

Table 1

Component	density
Nitrogen monoxide	800 ppm
Oxygen	10 volume %
Propylene	1714 ppm
Nitrogen	remainder
Moisture	10 volume % (In total volume of above-mentioned component confronting)

[0054] Working Example 2

Slurrying after doing mixed catalyst 0.72g which is produced with Working Example 1, the coating it did in commercial cordierite make honeycomb molded article (diameter 20 mm, length 11.5 mm and 400 cell /inch²), after drying to 600 °C calcined in stepwise, manufactured exhaust gas cleaning material.

[0055] Exhaust gas cleaning material was set inside reaction tube. With reaction condition (apparent space velocity of purification material is approximately 30,000 h⁻¹) which is

用いて評価を行った。結果を表2に示す。

【0056】実施例3

実施例1と同じ方法で市販の粉末状シリカ・アルミナ（粒径0.1mm以下、比表面積506m²/g、シリカ／アルミナ重量比＝3：2）に塩化白金酸水溶液を用いて白金を1重量％（金属元素換算値）担持した後、タングステン酸アンモニウムを用いてタングステン酸化物を5重量％（金属元素換算値）担持し、乾燥後、空气中で段階的に600℃まで焼成し、白金、W系触媒（第二の触媒）を調製した。

【0057】実施例1の第一の触媒20gと上記第二の触媒20gとを混合して平均粒径2μmの微粉末に粉碎した後、バインダーを加えてスラリー化した混合触媒0.72gを、市販のコージュライト製ハニカム状成形体（直径20mm、長さ11.5mm、400セル／インチ²）にコートし、乾燥後600℃まで段階的に焼成し、排ガス浄化材を調製した。

【0058】反応管内に排ガス浄化材をセットした。実施例1と同様の反応条件（浄化材の見かけ空間速度は約30,000h⁻¹である）で、表1に示す組成のガスを用いて評価を行った。結果を表2に示す。

【0059】実施例4

実施例1の第一の触媒20gと実施例3の第二の触媒10gとを混合して平均粒径2μmの微粉末に粉碎した後、バインダーを加えてスラリー化した混合触媒0.72gを、市販のコージュライト製ハニカム状成形体（直径20mm、長さ11.5mm、400セル／インチ²）にコートし、乾燥後600℃まで段階的に焼成し、排ガス浄化材を調製した。

【0060】反応管内に排ガス浄化材をセットした。実施例1と同様の反応条件（浄化材の見かけ空間速度は約30,000h⁻¹である）で、表1に示す組成のガスを用いて評価を行った。結果を表2に示す。

【0061】実施例5

酢酸マンガンを空气中、600℃で焼成し、脱水して、

similar to Working Example 1, you appraised making use of gas of composition which is shown in Table 1. result is shown in Table 2.

[0056] Working Example 3

With same method as Working Example 1 5 weight% (metal element conversion value) bearing tungstate in the commercial powder silica-alumina (particle diameter 0.1 mm or less, specific surface area 506 m²/g and silica / alumina weight ratio = 3:2) 1 wt% (metal element conversion value) after bearing platinum, making use of ammonium tungstate making use of chloroplatinic acid aqueous solution, after drying and in air in stepwise it calcined to 600 °C, manufactured platinum and W-based catalyst (second catalyst).

[0057] Mixing with catalyst 20g and above-mentioned second catalyst 20g of first of the Working Example 1, coating it did mixed catalyst 0.72g which slurring is done, in the commercial cordierite make honeycomb molded article (diameter 20 mm, length 11.5 mm and 400 cell / inch²) powder fragment after doing, including binder in the fine powder of average particle diameter 2 μm, after drying to 600 °C calcined in stepwise, manufactured exhaust gas cleaning material.

[0058] Exhaust gas cleaning material was set inside reaction tube. With reaction condition (apparent space velocity of purification material is approximately 30,000 h⁻¹.) which is similar to Working Example 1, you appraised making use of gas of composition which is shown in Table 1. result is shown in Table 2.

[0059] Working Example 4

Mixing with catalyst 20g of first of Working Example 1, and second catalyst 10g of the Working Example 3 coating it did mixed catalyst 0.72g which slurring is done, in commercial cordierite make honeycomb molded article (diameter 20 mm, length 11.5 mm and 400 cell / inch²) powder fragment after doing, including binder in fine powder of average particle diameter 2 μm, after drying to 600 °C calcined in stepwise, manufactured exhaust gas cleaning material.

[0060] Exhaust gas cleaning material was set inside reaction tube. With reaction condition (apparent space velocity of purification material is approximately 30,000 h⁻¹.) which is similar to Working Example 1, you appraised making use of gas of composition which is shown in Table 1. result is shown in Table 2.

[0061] Working Example 5

In air, it calcined manganese acetate with 600 °C, dehydration

マンガン酸化物（第二の触媒）を調製した。

【0062】実施例1と同じ方法で、市販の粉末状シリカ（粒径0.1mm、比表面積200m²/g）に塩化白金酸水溶液を用いて白金を1重量%（金属換算値）担持し、乾燥後焼成して、白金触媒（第三の触媒）を作製した。

【0063】実施例1の第一の触媒20gと上記第二の触媒1gと第三の触媒20gとを混合し、スラリー化した混合触媒0.72gを、実施例3と同様にハニカム状成形体（直径20mm、長さ11.5mm、400セル/インチ²）にコートし、乾燥後600℃まで段階的に焼成し、排ガス浄化材を調製した。

【0064】反応管内に排ガス浄化材をセットした。実施例1と同様の反応条件（浄化材の見かけ空間速度は約30,000h⁻¹である）で、表1に示す組成のガスを用いて評価を行った。結果を表2に示す。

【0065】実施例6

モリブデン酸アンモニウムを水にいれ、しゅう酸を加えて加熱溶解させた溶液に市販の粉末状γ-アルミナ（粒径0.1mm以下、比表面積245m²/g）を投入し、含浸させて、溶液から分離し、空气中で段階的に600℃まで昇温して焼成して、モリブデンを5重量%（金属元素換算値）担持したMo系触媒（第二の触媒）を作製した。

【0066】市販の粉末状γ-アルミナ（粒径0.1mm以下、比表面積245m²/g）を塩化白金酸水溶液に20分間浸漬した後、空气中、80℃で2時間乾燥し、窒素気流下で120℃で2時間、200～400℃まで段階的に各1時間焼成した。そして、水素ガス4%を含む窒素気流下で50℃～400℃まで5時間かけて昇温し、400℃で4時間焼成し、さらに、酸素を10%含む窒素気流下で50℃～500℃まで5時間かけて昇温し、500℃で5時間焼成し、γ-アルミナに対して白金を1重量%（金属元素換算値）担持した白金系触媒（第三の触媒）を作製した。

【0067】実施例1の第一の触媒10gと、上記第二の触媒5g及び第三の触媒1gとを混合し、バインダーを加えて混練し、乾燥後、空气中で段階的に600℃ま

did,manufactured manganese oxide (second catalyst).

[0062] With same method as Working Example 1, in commercial powder silica (particle diameter 0.1 mm and specific surface area 200 m²/g) 1 wt% (metal conversion value) bearing platinum making use of chloroplatinic acid aqueous solution, after drying calcining, it produced platinum catalyst (third catalyst).

[0063] It mixed with catalyst 20g of first of Working Example 1, and the above-mentioned second catalyst 1g and third catalyst 20g coating it did mixed catalyst 0.72g which the slurring is done, in same way as Working Example 3 in honeycomb molded article (diameter 20 mm, length 11.5 mm and 400 cell /inch²), after drying to 600 °C calcined in stepwise, manufactured exhaust gas cleaning material.

[0064] Exhaust gas cleaning material was set inside reaction tube. With reaction condition (apparent space velocity of purification material is approximately 30,000 h⁻¹.) which is similar to Working Example 1, you appraised making use of gas of composition which is shown in Table 1. result is shown in Table 2.

[0065] Working Example 6

Inserting ammonium molybdate in water, to solution which thermal decomposition is done throwing commercial powder - alumina (particle diameter 0.1 mm or less and specific surface area 245 m²/g) including oxalic acid and impregnating, separating from solution, in air in stepwise temperature rise doing to 600 °C and calcining, it produced Mo-based catalyst (second catalyst) which molybdenum 5 weight % (metal element conversion value) is borne.

[0066] In chloroplatinic acid aqueous solution 20 min after soaking, in air, 2 hours it dried the commercial powder - alumina (particle diameter 0.1 mm or less and specific surface area 245 m²/g) with 80 °C, under nitrogen stream with 120 °C to the 2 hours and 200 to 400 °C each 1 hour calcined in stepwise. And, under nitrogen stream which includes hydrogen gas 4 % 5 hours applying to the 50 °C to 400 °C, temperature rise it did, 4 hours calcined with 400 °C, furthermore, 10 % is included under nitrogen stream which 5 hours it applied oxygen to 50 °C to 500 °C and temperature rise did, 5 hours calcined with 500 °C, it produced platinum catalyst (third catalyst) which platinum 1 wt% (metal element conversion value) is borne vis-a-vis - alumina.

[0067] It mixed with catalyst 10g of first of Working Example 1, and the above-mentioned second catalyst 5g and third catalyst 1g after drying and in air in the stepwise temperature

で昇温して焼成し、混合触媒を作製し、そして直径 2 ～ 3 mm の顆粒状に成形し、排ガス浄化材を作製した。

【0068】反応管内にやく 1.5 g の上記排ガス浄化材をセットした。実施例 1 と同様の反応条件（浄化材の見かけ空間速度は約 30,000 h⁻¹である）で、表 1 に示す組成のガスを用いて評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0069】実施例 7

実施例 1 と同じ方法で粉末状酸化第二錫（比表面積 71 m²/g）を Co の酢酸塩水溶液に浸漬した後、乾燥し、空气中で 100 °C ～ 600 °C まで段階的に昇温して焼成し、酸化第二錫粉末に対して Co を 5 重量%（金属元素換算値）担持した Co 触媒（第一の触媒）を作製した。

【0070】第一の触媒 20 g と実施例 1 の第二の触媒 10 g とを混合して平均粒径 2 μm の微粉末に粉碎した後、バインダーを加えてスラリー化した混合触媒 0.72 g を、市販のコーゼライト製ハニカム状成形体（直径 20 mm、長さ 11.5 mm、400 セル/インチ²）にコートし、乾燥後 600 °C まで段階的に焼成し、排ガス浄化材を調製した。

【0071】反応管内に排ガス浄化材をセットした。実施例 1 と同様の反応条件（浄化材の見かけ空間速度は約 30,000 h⁻¹である）で、表 1 に示す組成のガスを用いて評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0072】比較例 1

実施例 5 の白金触媒（第三の触媒）を直径 2 ～ 3 mm の顆粒状に成形し、排ガス浄化材を作製した。反応管内に 1.5 g の排ガス浄化材をセットした。実施例 1 と同様の反応条件（浄化材の見かけ空間速度は約 30,000 h⁻¹である）で、表 1 に示す組成のガスを用いて評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0073】比較例 2

実施例 1 の Co 触媒（第一の触媒）を直径 2 ～ 3 mm の顆粒状に成形し、排ガス浄化材を作製した。反応管内に 1.5 g の排ガス浄化材をセットした。実施例 1 と同様

rise doing to 600 °C including binder kneading, it calcined, produced mixed catalyst, and formed in granular of diameter 2 to 3 mm, produced exhaust gas cleaning material.

[0068] Above-mentioned exhaust gas cleaning material of anthor 1.5g was set inside the reaction tube. With reaction condition (apparent space velocity of purification material is approximately 30,000 h⁻¹.) which is similar to Working Example 1, you appraised making use of gas of composition which is shown in Table 1. result is shown in Table 2.

[0069] Working Example 7

As Working Example 1 after with same method soaking powder tin(IV) oxide (specific surface area 71 m²/g) in acetate aqueous solution of Co, it dried, in air to 100 °C to 600 °C temperature rise did in the stepwise and calcined, it produced Co catalyst (catalyst of first) which Co 5 weight % (metal element conversion value) is borne vis-a-vis tin(IV) oxide powder.

[0070] Mixing with catalyst 20g of first, and second catalyst 10 g of Working Example 1 the coating it did mixed catalyst 0.72g which slurring is done, in commercial cordierite make honeycomb molded article (diameter 20 mm, length 11.5 mm and 400 cell /inch²) powder fragment after doing, including binder in fine powder of the average particle diameter 2 μm, after drying to 600 °C calcined in stepwise, manufactured exhaust gas cleaning material.

[0071] Exhaust gas cleaning material was set inside reaction tube. With reaction condition (apparent space velocity of purification material is approximately 30,000 h⁻¹.) which is similar to Working Example 1, you appraised making use of gas of composition which is shown in Table 1. result is shown in Table 2.

[0072] Comparative Example 1

Platinum catalyst (third catalyst) of Working Example 5 it formed in granular of diameter 2 to 3 mm, produced the exhaust gas cleaning material. exhaust gas cleaning material of 1.5g was set inside reaction tube. With reaction condition (apparent space velocity of purification material is approximately 30,000 h⁻¹.) which is similar to Working Example 1, you appraised making use of gas of composition which is shown in Table 1. result is shown in Table 2.

[0073] Comparative Example 2

Co catalyst (catalyst of first) of Working Example 1 it formed in granular of diameter 2 to 3 mm, produced exhaust gas cleaning material. exhaust gas cleaning material of 1.5g was set

の反応条件（浄化材の見かけ空間速度は約30,000 h⁻¹である）で、表1に示す組成のガスを用いて評価を行った。結果を表2に示す。

【0074】

表2 窒素酸化物除去率 (%)

		排ガス温度 (°C)				
		150	200	250	300	350
0	400	450				
実施例1	10	15	30	25	1	
0	10	6				
実施例2	14	18	38	33	2	
2	20	16				
実施例3	14	30	50	35	2	
2	20	16				
実施例4	8	25	64	40	3	
0	25	18				
実施例5	14	16	35	38	2	
7	20	16				
実施例6	8	14	30	26	2	
0	18	10				
実施例7	12	18	34	22	1	
0	10	6				
比較例1	0	10	30	20	1	
8	15	8				
比較例2	0	0	2	4		
5	10	40				

【0075】表2からわかるように、白金触媒からなる浄化材を用いた比較例1及びCo触媒からなる浄化材を用いた比較例2に比べて、本発明の浄化材を用いた実施例1～7では広い排ガス温度領域、特に低温領域において窒素酸化物の良好な除去がみられた。

【0076】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の排ガス浄化材を用いれば、広い温度領域において過剰の酸素を含

inside reaction tube. With reaction condition (apparent space velocity of purification material is approximately 30,000 h⁻¹.) which is similar to Working Example 1, you appraised making use of gas of composition which is shown in Table 1. result is shown in Table 2.

[0074]

Table 2 nitrogen oxide removal ratio (%)

		Effluent gas temperature (°C)							
		150	200	250	300	350	400	450	
Working Example 1	10	15	30	25	10	10	6		
Working Example 2	14	18	38	33	22	20	16		
Working Example 3	14	30	50	35	22	20	16		
Working Example 4	8	25	64	40	30	25	18		
Working Example 5	14	16	35	38	27	20	16		
Working Example 6	8	14	30	26	20	18	10		
Working Example 7	12	18	34	22	10	10	6		
Comparative Example 1	0	10	30	20	18	15	8		
Comparative Example 2	0	0	2	4	5	10	40		

[0075] As understood from Table 2, you could see satisfactory removal of nitrogen oxide with Working Example 1 to 7 which uses purification material of the this invention in comparison with Comparative Example 2 which uses purification material which consists of Comparative Example 1 and Co catalyst which use the purification material which consists of platinum catalyst, in wide exhaust gas temperature region and especially low temperature region.

[0076]

[Effects of the Invention] As above detailed, if exhaust gas cleaning material of this invention is used, then nitrogen oxide in

む排ガス中の窒素酸化物を効率良く除去することができる。本発明の排ガス浄化材及び浄化方法は、各種燃焼機、自動車等の排ガス浄化に広く利用することができる。

exhaust gas which includes oxygen of excess in wide temperature region can be removed efficiently. various combustion machines, it can utilize exhaust gas cleaning material and scrubbing method of this invention, widely in automobile or other exhaust gas cleaning.